

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-294238  
(P2000-294238A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 0 2
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-99409

(22) 出願日 平成11年4月6日 (1999. 4. 6)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 李 国華

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 山田 淳夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

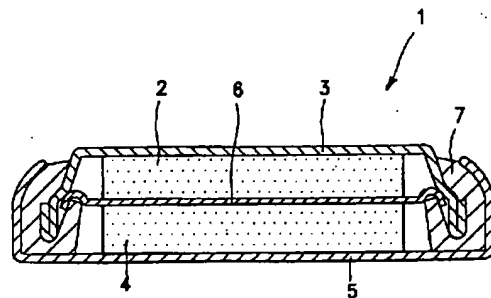
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\text{LiFePO}_4$  の合成方法及び非水電解質電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸性ガスを発生することなく、より低温で合成され、かつ、高容量を有する。

【解決手段】 合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、混合工程において、合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiFePO}_4$ を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いることを特徴とする $\text{LiFePO}_4$ の合成方法。

【請求項2】 上記混合工程と上記加熱工程との間に、上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程を有することを特徴とする請求項1記載の $\text{LiFePO}_4$ の合成方法。

【請求項3】 リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法において、上記 $\text{LiFePO}_4$ を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項4】 上記混合工程と上記加熱工程との間に、上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程を有することを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $\text{LiFePO}_4$ の合成方法及びその $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解質電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】現在、対リチウム電位で4Vの電位を有する正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ が広く実用化されている。この $\text{LiCoO}_2$ は、高エネルギー密度、高電圧を

有し、様々な面で理想的な正極材料である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Coは地球上に偏在し、かつ稀少な資源であるため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。そのため、Coに代わり、資源として豊富に存在し、安価なMnをベースにした正極材料の開発が望まれている。

【0006】Mnをベースとした正極材料として、正スピネル型構造をもち、空間群Fd3mを有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が提案されている。この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、対リチウム電位で4V級という、 $\text{LiCoO}_2$ と同等の高い電位を有する。さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、合成が容易であること、及び高い電池容量を有することから、非常に有望な材料であり、実用化されている。

【0007】しかし、実際に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いて構成された電池では、高温保存時における容量劣化が大きいことや、Mnが電解液中へ溶解してしまうといった、安定性やサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

【0008】一方、Feをベースにした正極材料についても種々の検討がなされている。Feは、Mnよりも資源的に豊富で安価な材料であり、Feをベースにした正極材料が実現できればさらに好ましい。

【0009】Feをベースにした正極材料として、例えば $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ と類似の構造を有する $\text{LiFeO}_2$ を基本組成とする材料の検討が中心に行われているが、 $\text{LiFeO}_2$ は作製が困難なうえに構造が不安定であり、二次電池用の正極活物質として十分な特性は実現されていない。

【0010】これに対し、 $\text{LiFePO}_4$ をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。 $\text{LiFePO}_4$ は、体積密度が $3.6\text{ g/cm}^3$ と大きく、3.4Vの高電位を発生し、理論容量も $170\text{ mAh/g}$ と大きい。しかも、 $\text{LiFePO}_4$ は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能なLiを、Fe原子1個あたりに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。また、後述するように、この $\text{LiFePO}_4$ は簡便な方法で合成することができる。

【0011】しかし、上記の公報で報告されているように、 $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60\text{ mAh/g} \sim 70\text{ mAh/g}$ 程度の実容量しか得られていない。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997)において $120\text{ mAh/g}$ 程度の実容量が報告されているが、理論容量が $170\text{ mAh/g}$ であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。

【0012】例えば、 $\text{LiFePO}_4$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とを比較した場合、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、平均電圧が3.9Vであり、 $120\text{ mAh/g}$ の容量を有し、さらに体積密

度が4.2g/cm<sup>3</sup>であるから、LiFePO<sub>4</sub>は、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と比較して電圧、体積密度ともに1割程度小さいことになる。このため、同じ120mAh/gの容量を得ようとする、LiFePO<sub>4</sub>は、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりも重量エネルギー密度で1割以上、体積エネルギー密度で2割以上小さくなってしまふ。

【0013】従って、LiFePO<sub>4</sub>でLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、140mAh/gあるいはそれ以上の容量が要求されるが、LiFePO<sub>4</sub>でこのような高容量はこれまで実現されていない。

【0014】また、LiFePO<sub>4</sub>は、従来、合成原料を還元環境下にて800℃という比較的高温で加熱されることにより合成されている。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きい。

【0015】合成原料中のFe源としては、リン酸第一鉄(Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O)や酢酸鉄(Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)などの2価の鉄の塩が用いられている。リン酸第一鉄は反応性が低いため、低温での合成が困難である。また、酢酸鉄は低温での合成は可能であるが、合成反応中に酸性ガスが発生するという問題がある。この酸性ガスは、反応装置等を傷める原因となる等、周囲に与える影響が大きい。

【0016】本発明は上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、酸性ガスを発生することなく、より低温で合成され、かつ、高容量を有するLiFePO<sub>4</sub>が得られるLiFePO<sub>4</sub>の合成方法及びそのLiFePO<sub>4</sub>を電池活物質として用いた非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明のLiFePO<sub>4</sub>の合成方法は、LiFePO<sub>4</sub>を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いることを特徴とする。

【0018】上述したような本発明に係るLiFePO<sub>4</sub>の合成方法では、シュウ酸鉄を合成原料として用いているので、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。

【0019】また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能なLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として有する正極と、上記正極と対向して配されリチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、上記LiFePO<sub>4</sub>を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とす

る混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともシュウ酸鉄を用いることを特徴とする。

【0020】上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、LiFePO<sub>4</sub>を合成するに際し、シュウ酸鉄を合成原料として用いているので、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。そして、このLiFePO<sub>4</sub>は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質電池が実現される。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0022】本発明を適用して製造される非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0023】負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0024】リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物(炭素材料や金属酸化物など)が用いられている。

【0025】負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0026】負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0027】正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。この非水電解液電池1では、正極活物質として、後述する方法により合成されるオリビン型のLiFePO<sub>4</sub>を用いる。また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0028】正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0029】正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0030】セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレ

ータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\mu\text{m}$ 以下が適当である。

【0031】絶縁ガasket 7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket 7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0032】非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0033】非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1, 3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0034】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を使用することが好ましい。

【0035】つぎに、上述したような非水電解液電池1の製造方法について説明する。

【0036】まず、正極活物質として用いられるオリビン型 $\text{LiFePO}_4$ を合成する。本実施の形態においては、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料中の鉄源として、シュウ酸鉄を用いる。

【0037】シュウ酸鉄は、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料として従来用いられてきたリン酸鉄等に比べて分解温度が低い。そのため、シュウ酸鉄を合成原料として用いることで、 $\text{LiFePO}_4$ の合成反応を迅速に進めることができる。また、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料としてシュウ酸鉄を用いることで、反応時に、酸性ガス等、周囲に影響を与えるようなガスが発生しないため、反応装置等を傷めることがない。

【0038】 $\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、合成原料として例えばシュウ酸鉄( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ )と、リン酸水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを所定比で混合して合成前駆体とす

る。ここで、合成原料の混合は十分に行う必要がある。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能になる。

【0039】次に、この合成前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより $\text{LiFePO}_4$ が合成される。このとき、シュウ酸鉄を用いているため、合成反応が迅速に進むほか、反応時に酸性ガスが発生せず、周囲へ影響を与えることがない。

【0040】また、この $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は、 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $790^\circ\text{C}$ 以下の範囲とすることが好ましい。

【0041】従来、 $\text{LiFePO}_4$ は例えば $800^\circ\text{C}$ という比較的高温で合成されていた。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0042】上述したように、 $\text{LiFePO}_4$ の合成に際し、シュウ酸鉄を合成原料として用いることで、例えば $300^\circ\text{C}$ という、従来の $800^\circ\text{C}$ に比べてはるかに低い温度でも $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能となった。

【0043】そして、例えば $300^\circ\text{C}$ という比較的低い温度でも $\text{LiFePO}_4$ を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

【0044】その結果、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は $350^\circ\text{C}$ 以上、 $790^\circ\text{C}$ 以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度が $350^\circ\text{C}$ よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な $\text{LiFePO}_4$ を得ることができない。また、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度が $790^\circ\text{C}$ よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $790^\circ\text{C}$ 以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、均一で単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができ、従来の非水電解質電池の $120\text{mAh/g}$ を上回る高容量を実現することができる。

【0045】さらに、より好ましい $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は、 $450^\circ\text{C}$ 以上、 $700^\circ\text{C}$ 以下の範囲である。 $450^\circ\text{C}$ 以上、 $700^\circ\text{C}$ 以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、 $\text{LiFePO}_4$ 理論容量である $170\text{mAh/g}$ に迫る高い実容量を得ることができる。

【0046】以上、説明したような方法では、シュウ酸鉄を合成原料として用いることにより、従来よりも低い温度で、単相の $\text{LiFePO}_4$ を合成することができる。また、この方法では、合成原料としてシュウ酸鉄を

用いるため、合成反応時に酸性ガスが発生せず、周囲へ与える影響がほとんどない。

【0047】そして、以上のようにして得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

【0048】負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

【0049】正極4としては、まず、正極活物質となる $\text{LiFePO}_4$ と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0050】非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0051】そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

【0052】上述したような非水電解液電池1の製造方法では、従来よりも低い温度で、単相の $\text{LiFePO}_4$ を合成することができる。そして、この $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて作製された非水電解液電池1は、リチウムのドーブ・脱ドーブが良好に行われて、高い容量を有し、かつ、サイクル特性にも優れたものとなる。

【0053】なお、上述した本実施の形態においては、 $\text{LiFePO}_4$ を合成するに際し、当該 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する、固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

【0054】なお、上述した $\text{LiFePO}_4$ の合成方法において、合成前駆体を加熱合成する前に、当該合成前駆体中に対して脱空気処理を施して、当該合成前駆体中に含有される空気を除去することが好ましい。

【0055】合成前駆体中に空気が残存していると、 $\text{LiFePO}_4$ の合成時に、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ が、当該空気中の酸素によって酸化されて $\text{Fe}^{3+}$ となってしまう。その結果、不純物である3価

の鉄化合物が生成物の $\text{LiFePO}_4$ 中に混入してしまう。脱空気処理により、合成前駆体中に含まれる空気を除去することで、シュウ酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物の $\text{LiFePO}_4$ 中に混入せず、単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができる。

【0056】また、 $\text{LiFePO}_4$ の構成元素としては $\text{LiFePO}_4$ を基本組成としていればよく、上述したような350℃以上、790℃以下の温度範囲で反応と結晶化が進行する限り、 $\text{LiFePO}_4$ に $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{O}$ 以外の元素が添加あるいは一部が置換されていても構わない。

【0057】また、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料としては、上述した化合物以外にも、リチウム源として水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム等、種々の原料を用いることができるが、周囲に影響を与えるようなガスが発生せず、かつ比較的低温で合成するためには、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

【0058】上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0059】なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0060】

【実施例】つぎに、本発明の効果を調べるべく、 $\text{LiFePO}_4$ を合成し、得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した実験例について述べる。

【0061】〈実施例1〉まず、 $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0062】 $\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )を予め十分に粉砕した。次に、シュウ酸鉄二水合物( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )と、リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合した後、さらにアセトンで溶媒とし直径2mmのジルコニアボールを用いて48時間混合した。

【0063】次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120℃の電気炉で加熱することにより残留アセトンを除去し、極めて均一性の高い合成前駆体を得た。

【0064】次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を600℃で24時間加熱することにより $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0065】そして、上述のようにして得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0066】まず、正極活物質として乾燥した $\text{LiFePO}_4$ を70重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを25重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の#1300を用いた。

【0067】次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100℃で1時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0068】そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15.5mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

【0069】また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0070】また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0071】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0072】〈実施例2〉反応前駆体の加熱温度を400℃としたこと以外は、実施例と同様にして $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0073】〈実施例3〉反応前駆体の加熱温度を800℃としたこと以外は、実施例と同様にして $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0074】つぎに、上述したような方法により合成された $\text{LiFePO}_4$ について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0075】使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線： $\text{CuK}\alpha$ 、40kV、100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径185mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット(DS)=1°

レシービングスリット(RS)=1°

スキヤットリングスリット(SS)=0.15mm

係数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$

スキヤンスピード：4°/分

実施例1～実施例3で合成された $\text{LiFePO}_4$ 粉末X線回折パターンを図2に示す。図2から、実施例1～実施例3の $\text{LiFePO}_4$ は、生成物中に $\text{LiFePO}_4$ 以外の不純物の存在は確認されず、単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られていることがわかる。これにより、反応前駆体の加熱温度を400℃、600℃及び800℃と変えたとき、いずれの温度でも単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られることが確認された。

【0076】また、実施例1のテストセルについて、充放電試験を行った。

【0077】まず、テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が0.01mA/cm<sup>2</sup>以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温(23℃)で行い、このときの電流密度は0.12mA/cm<sup>2</sup>とした。

【0078】実施例1の電池についての充放電特性を図3に示す。図3より、実施例1の電池は、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mAh/gにせまる163mAh/gという大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

【0079】また、実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図4に示す。図4から、実施例1の電池は、サイクル劣化は0.1%/サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0080】従って、シュウ酸鉄を原料とすることで、従来よりも低い温度で、単相の $\text{LiFePO}_4$ を合成できることがわかった。そして、この単相の $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

【0081】

【発明の効果】本発明の $\text{LiFePO}_4$ の合成方法では、原料としてシュウ酸鉄を用いているので、合成反応が迅速に進むほか、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。

【0082】そして、本発明では、原料としてシュウ酸鉄を用いて得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いることで、大容量を有する非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例1～実施例3で合成された $\text{LiFePO}_4$ の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図3】実施例1の電池についての充放電特性を示す図である。

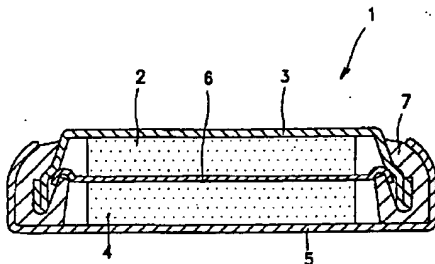
【図4】実施例1の電池について、サイクル回数と充放

電容量との関係を示す図である。

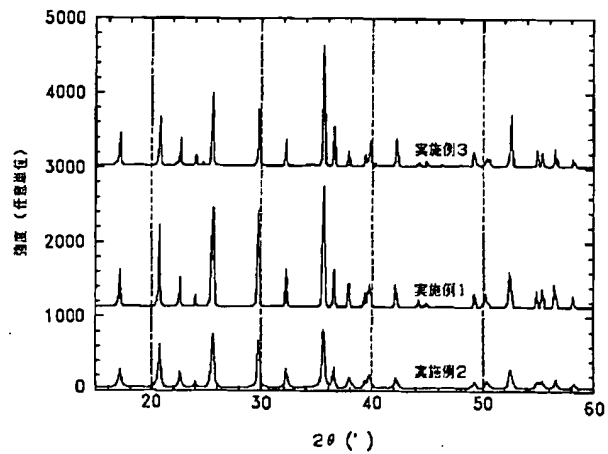
【符号の説明】

1 非水電解質電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、 6 セパレータ、 7 絶縁ガasket

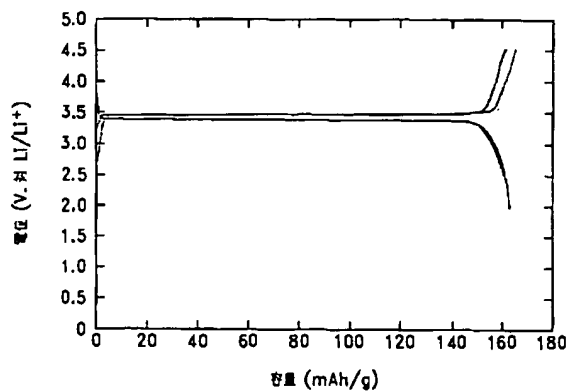
【図1】



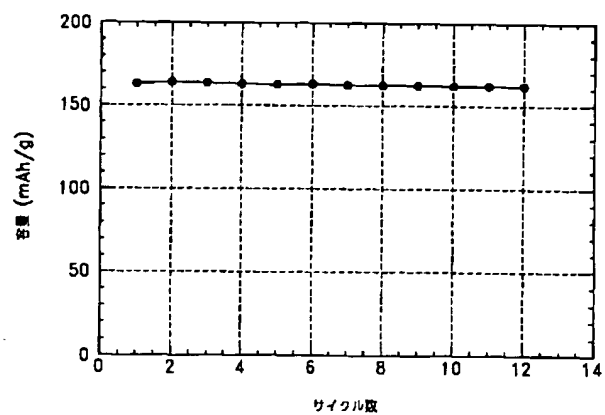
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G002 AA06 AB07 AE05  
 5H003 AA02 BA01 BA03 BB05 BC01  
 5H014 AA01 BB01 BB03 BB06 EE10  
 5H029 AJ03 AK03 AL06 AL12 AM03  
 AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ16  
 CJ02 CJ08 CJ12 CJ28 DJ16



TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
 (12) Unexamined Patent Gazette (A)  
 (11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 2000-294238, (P2000-294238A)  
 (43) Disclosure Date: 10.20.2000

					Theme Code (Ref.)
Identification					
(51) <u>Int. Cl.</u> <sup>7</sup>	<u>Symbol</u>	<u>F I</u>			
H01M 4/58		H01M	4/58		4G002
C01G 49/00		C01G	49/00	A	5H003
H01M 4/02		H01M	4/02	C	5H014
10/40			10/40	Z	5H029
Request for Examination: Not filed			Number of Claims: 4		
OL (8 pages total [in original])					

- (21) Application No.: 11-99409  
 (22) Filing Date: 4.6.1999  
 (71) Applicant: 000002185 SONY CORPORATION  
 (72) Inventor: LI Guohua  
 (72) Inventor: YAMADA Atsuo  
 (74) Agent: KOIKE Akira, Patent Attorney (2 others)

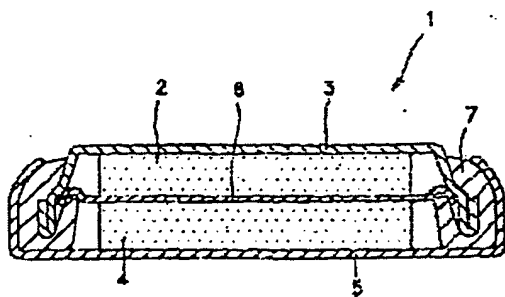
continued on final page

- |      |                            |  |
|------|----------------------------|--|
| (54) | [ Title of the Invention ] | <b>Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> and production of nonaqueous electrolyte cell</b> |
|------|----------------------------|--|

(57) [ Abstract ]

[ Object ] Synthesizable at lower temperature without evolving acidic gas, and heaving high capacity.

[ Constitution ] Comprises a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction; wherein the starting materials for synthesis in the mixing step include at least iron oxalate.



[ Claims ]

[ Claim 1 ] A process for synthesizing  $\text{LiFePO}_4$ , said synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  comprising:

a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and

a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction;

wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least iron oxalate.

[ Claim 2 ] The process for synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  according to claim 1 wherein a degassing step for removing gas from said precursor obtained in said mixing step is performed between said mixing step and said heating step.

[ Claim 3 ] A process for production of a nonaqueous electrolyte cell comprising:

a positive electrode having as its positive electrode active material  $\text{LiFePO}_4$  reversibly dopable and dedopable with lithium;

a negative electrode juxtaposed to the positive electrode and having as its negative electrode active material reversibly dopable and dedopable with lithium; and

a nonaqueous electrolyte present between said positive electrode and said negative electrode;

wherein the process of synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  in said process for production of a nonaqueous electrolyte cell comprises:

a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and

a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction;

and wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least iron oxalate.

[ Claim 4 ] The process for production of a nonaqueous electrolyte cell according to claim 3 wherein a degassing step for removing gas from said precursor obtained in said mixing step is performed between said mixing step and said heating step.

[ Detailed Description of the Invention ]

[ 0001 ]

[ Field of Industrial Utilization ] The present invention relates to a process for synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  and to a process for production of a nonaqueous electrolyte cell having  $\text{LiFePO}_4$  as the positive electrode active material.

[ 0002 ]

[ Prior Art ] Recent dramatic advances in electronic devices of various kinds have stimulated research into cells that are economical and can be used that for extended periods, and in particular into rechargeable secondary cells. Secondary cells representative of the known art include lead storage cells, alkaline storage cells, and lithium secondary cells.

[ 0003 ] Of the known secondary cells, lithium secondary cells in particular offer advantages such as high output and high energy density. Lithium secondary cells are composed of a positive and negative electrode having active materials capable of reversible lithium ion insertion and extraction, and a nonaqueous electrolyte.

[ 0004 ] Currently,  $\text{LiCoO}_2$  is widely used as a positive electrode active material having potential of 4 V versus lithium.  $\text{LiCoO}_2$  possesses high energy density and high voltage, and is an ideal positive electrode in a number of ways.

[ 0005 ]

[ Problems the Invention Attempts to Solve ] However, cobalt (Co) is unevenly distributed around the globe and is an extremely scarce resource. This makes it expensive and difficult to ensure a stable supply. Accordingly, it would be desirable to develop a positive electrode active material based on manganese (Mn) --an abundant and inexpensive resource-- rather than Co.

[ 0006 ] One Mn based positive electrode active material proposed to date is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , which has a positive spinel type structure and [is crystallized in] the space group  $\text{Fd}\bar{3}m$ .  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  has potential of 4 V versus lithium, about as high as that of  $\text{LiCoO}_2$ . Further,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is easy to synthesize and has high cell capacity, making it an extremely promising material that already enjoys practical application.

[ 0007 ] However, actual cells fabricated using  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  exhibit significant deterioration in capacity with storage at high temperature, and Mn tends to dissolve in electrolytes, so problems such as unsatisfactory stability and cycle characteristics remain to be solved.

[ 0008 ] Iron (Fe) based positive electrode active materials have also been the subject of research. Fe is even more abundant and cheaper than Mn, making development of a practical Fe based positive electrode active material even more desirable.

[ 0009 ] To date, research related to Fe based positive electrode active materials has focused on materials having the basic composition  $\text{LiFeO}_2$ , which is similar in structure to  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ . However,  $\text{LiFeO}_2$  is difficult to prepare and its structure is unstable, so that characteristics satisfactory as a positive electrode active material for a secondary cell have yet to be achieved.

[ 0010 ] Meanwhile, the use of  $\text{LiFePO}_4$  in the positive electrode of lithium ion cells was proposed in Unexamined Patent Application (Kokai) 9-171827.  $\text{LiFePO}_4$  has high volume density ( $3.6 \text{ g/cm}^3$ ) and high potential (3.4 V), as well as high theoretical capacity (170 mAh/g). Moreover,  $\text{LiFePO}_4$  in its initial stage includes one electrochemically dedopable Li [ion] per atom of Fe, making it a promising positive electrode active material for lithium ion cells. Further,  $\text{LiFePO}_4$  can be synthesized by a simple process, described hereinbelow.

[ 0011 ] However, as noted in the above-cited publication, cells produced using  $\text{LiFePO}_4$  positive electrode active material achieve capacities of only about 60 mAh/g to 70 mAh/g. While actual capacity of 120 mAh/g was reported in the Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997), this cannot be said to represent adequate capacity given that the theoretical capacity of the compound is 170 mAh/g.

[ 0012 ] Comparing  $\text{LiFePO}_4$  with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , for example,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  has average voltage of 3.9 V, capacity of 120 mAh/g, and volume density of  $4.2 \text{ g/cm}^3$ , so voltage and volume density of  $\text{LiFePO}_4$  are each about 10% less than  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Accordingly, for the same given capacity of 120 mAh/g,  $\text{LiFePO}_4$  will have more than 10% less energy density by weight and more than 20% less energy density by volume than  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

[ 0013 ] Thus, capacity of 140 mAh/g or higher will be required before the energy density of  $\text{LiFePO}_4$  can meet or exceed the level of energy density of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . However,  $\text{LiFePO}_4$  having such high capacity has not been developed to date.

[ 0014 ] The conventional process for synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  involves heating the starting materials at relatively high temperature (about  $800^\circ\text{C}$ ) under a reducing atmosphere. The high temperatures needed for synthesis consume large amounts of energy and impose significant loads on reaction equipment and so on.

[ 0015 ] Fe sources typically used as starting materials include divalent iron salts such as iron(II) phosphate ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) and iron(II) acetate ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). However, as iron(II) phosphate has low reactivity, use in synthesis at low temperature is difficult. Iron(II) acetate can be used in low temperature synthesis, but has the disadvantage of evolving acidic gas during the synthesis reaction. This acidic gas is destructive of reaction equipment, etc. and has adverse effects on the work environment.

[ 0016 ] With the foregoing in view, it is an object of the present invention to provide an  $\text{LiFePO}_4$  synthesis process that gives  $\text{LiFePO}_4$  synthesizable at lower temperatures without evolving acidic gas and having high capacity, and a process for production of a nonaqueous electrolyte cell having this  $\text{LiFePO}_4$  as the positive electrode active material.

[ 0017 ]

[ Means Used to Solve the Problems ] The process for synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  herein involves synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  comprising: a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction; wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least iron oxalate.

[ 0018 ] As the  $\text{LiFePO}_4$  synthesis process herein employs iron oxalate as a starting material, no gases that would have adverse effects on the work environment are produced during reaction.

[ 0019 ] The process herein for production of a nonaqueous electrolyte cell comprising a positive electrode having as its positive electrode active material  $\text{LiFePO}_4$  reversibly dopable and dedopable with lithium; a negative electrode juxtaposed to the positive electrode and having as its negative electrode active material reversibly dopable and

dedopable with lithium; and a nonaqueous electrolyte present between said positive electrode and said negative electrode is a process of synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  comprising: a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction; and wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least iron oxalate.

[ 0020 ] As the process herein for production of a nonaqueous electrolyte cell employs iron oxalate as a starting material, no gases that would have adverse effects on the work environment are produced during reaction. Due to adequate diffusion of lithium in the grains, the  $\text{LiFePO}_4$  affords a nonaqueous electrolyte cell having high capacity.

[ 0021 ]

[ Description of the Preferred Embodiments ] A fuller understanding of the invention is provided through the following description of the embodiments.

[ 0022 ] An exemplary design of a nonaqueous electrolyte cell fabricated in accordance with the invention is shown in Fig. 1. This nonaqueous electrolyte cell 1 comprises a negative electrode 2, a negative electrode can 3 housing the negative electrode 2, a positive electrode 4, a positive electrode can 5 housing the positive electrode 4, a separator 6 arranged between the positive electrode 4 and negative electrode 2, and an insulating gasket 7. The negative electrode can 3 and positive electrode can 5 are filled with a nonaqueous electrolyte.

[ 0023 ] The negative electrode 2 has as the negative electrode active material metallic lithium foil, for example. Where a material dopable and dedopable with lithium is employed as the negative electrode active material, a negative electrode active material layer containing the negative electrode active material is formed on the negative electrode collector. The negative electrode collector consists of nickel foil, for example.

[ 0024 ] Materials dopable and dedopable with lithium include metallic lithium, lithium alloys, lithium-doped conductive polymers, and layer compounds (such as carbon materials, metal oxides, etc.).

[ 0025 ] The binder included in the negative electrode active material layer may be selected from among resin materials and the like commonly used in the art as binders for negative electrode active material layers in nonaqueous electrolyte cells of this kind.

[ 0026 ] The negative electrode can 3 houses the negative electrode 2, and also serves as the external negative terminal of the nonaqueous electrolyte cell 1.

[ 0027 ] The positive electrode 4 comprises a positive electrode active material layer containing the positive electrode active material, formed on the positive electrode collector. In the nonaqueous electrolyte cell 1 herein, olivine  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by the process described hereinbelow is employed as the positive electrode active material. Aluminum foil or other such material is used for the positive electrode collector.

[ 0028 ] The binder included in the positive electrode active material layer may be selected from among resin materials and the like commonly used in the art as binders for positive electrode active material layers in nonaqueous electrolyte cells of this kind.

[ 0029 ] The positive electrode can 5 houses the positive electrode 4, and also serves as the external positive terminal of the nonaqueous electrolyte cell 1.

[ 0030 ] The separator 6 is provided to separate the positive electrode 4 and the negative electrode 2, and may be fabricated from any of the materials commonly used in the art for separators in nonaqueous electrolyte cells of this kind. Examples are films of polymers such as polypropylene. Considerations pertaining to lithium ion conductivity and energy density make it imperative that the separator be as thin as possible. As a specific example, separator thickness is suitably 50  $\mu\text{m}$  or thinner.

[ 0031 ] The insulating gasket 7 is installed within the negative electrode can 3 and unified therewith. This insulating gasket 7 prevents leakage of the nonaqueous electrolyte filling the negative electrode can 3 and positive electrode can 5.

[ 0032 ] A solution of electrolyte dissolved in an aprotic, nonaqueous solvent is used as the nonaqueous electrolyte.

[ 0033 ] Nonaqueous solvents include propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate,  $\gamma$ -butyl lactone, sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, 3-methyl-1,3-dioxolane, methyl propionate, methyl acetate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and dipropyl carbonate. From the



standpoint of assuring stable voltage, the use of cyclic carbonates (e.g. vinylene carbonate) or chain carbonates (e.g. dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or dipropyl carbonate) is preferred. These nonaqueous electrolytes may be used individually or in combination.

[ 0034 ] Examples of the electrolyte dissolved in the nonaqueous solvent are lithium salts such as  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Of these lithium salts,  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$  are especially preferred.

[ 0035 ] The process for fabricating the nonaqueous electrolyte cell 1 is now described.

[ 0036 ] First, the olivine  $\text{LiFePO}_4$  used as the positive electrode active material is synthesized. In the present embodiment, iron oxalate is used as the iron source in the starting materials for  $\text{LiFePO}_4$  synthesis.

[ 0037 ] Iron oxalate has a lower decomposition temperature than iron phosphate and other compounds used to date as starting materials for  $\text{LiFePO}_4$  synthesis. Thus, the  $\text{LiFePO}_4$  synthesis reaction can be accelerated through the use of iron oxalate as a starting material. Where iron oxalate is used as a starting material for  $\text{LiFePO}_4$ , gases having adverse effects on the work environment, such as acidic gases, are not evolved during the reaction, thus avoiding damage to reaction equipment and the like.

[ 0038 ]  $\text{LiFePO}_4$  is synthesized as follows. First, the starting materials, for example, iron oxalate ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ), ammonium hydrogenphosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) are combined in predetermined proportions to give a precursor. The starting materials must be mixed thoroughly. Thorough mixing of the starting materials provides even mixing of the ingredients and increases the number of points of contact, allowing  $\text{LiFePO}_4$  to be synthesized at lower temperature than in the past.

[ 0039 ] Next, the precursor is heated under an atmosphere of an inert gas such as nitrogen to synthesize  $\text{LiFePO}_4$ . Since iron oxalate is used, the synthesis reaction proceeds rapidly and without adverse effects on the work environment, since no acidic gases are evolved during the reaction.

[ 0040 ]  $\text{LiFePO}_4$  synthesis temperature is preferably in the range  $350^\circ\text{C}$  to  $790^\circ\text{C}$ .

[ 0041 ] In the past,  $\text{LiFePO}_4$  was synthesized at relatively high temperature, such as  $800^\circ\text{C}$  for example. Higher synthesis temperatures mean greater energy consumption and impose greater loads on reaction equipment.

[ 0042 ] By using iron oxalate as a starting material for  $\text{LiFePO}_4$  synthesis, it is now possible to synthesize  $\text{LiFePO}_4$  at much lower temperature, such as  $300^\circ\text{C}$ , versus the conventional  $800^\circ\text{C}$ .

[ 0043 ] The ability to synthesize  $\text{LiFePO}_4$  at temperatures as low as  $300^\circ\text{C}$  allows  $\text{LiFePO}_4$  to be synthesized over a broader range of temperature than in the past, affording greater latitude in  $\text{LiFePO}_4$  synthesis temperature selection. The inventors conducted an investigation aimed at determining optimal synthesis temperature, focusing upon the relationship of  $\text{LiFePO}_4$  synthesis temperature to capacity.

[ 0044 ] As a result, it was found that the optimal temperature range for  $\text{LiFePO}_4$  synthesis is  $350^\circ\text{C}$  to  $790^\circ\text{C}$ . Where  $\text{LiFePO}_4$  synthesis temperature is below  $350^\circ\text{C}$ , the chemical reaction and crystallization do not proceed sufficiently, so that uniform  $\text{LiFePO}_4$  is not obtained. Conversely, where  $\text{LiFePO}_4$  synthesis temperature exceeds  $790^\circ\text{C}$ , crystallization proceeds excessively so that the lithium is not adequately diffused within the  $\text{LiFePO}_4$  grains and adequate capacity is not achieved. By synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  at temperatures between  $350^\circ\text{C}$  and  $790^\circ\text{C}$ , it is possible to obtain uniform, monophase  $\text{LiFePO}_4$  with capacity exceeding the 120 mAh/g of conventional nonaqueous electrolyte cells.

[ 0045 ] The preferred range for  $\text{LiFePO}_4$  synthesis is  $450^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$ . By synthesizing  $\text{LiFePO}_4$  at temperatures between  $450^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$ , it is possible to achieve high capacity approaching the theoretical capacity of  $\text{LiFePO}_4$ , namely, 170 mAh/g.

[ 0046 ] The use of iron oxalate starting material in accordance with the process described hereinabove affords synthesis of monophase  $\text{LiFePO}_4$  at lower temperatures than conventionally. The use of iron oxalate starting material in this process avoids formation of acidic gases during the reaction, so that there are substantially no adverse effects on the work environment.

[ 0047 ] A nonaqueous electrolyte cell 1 employing  $\text{LiFePO}_4$  prepared in the preceding manner as the positive electrode active material may be fabricated in the following manner, for example.

[ 0048 ] First, a negative electrode mixture for the negative electrode 2 is prepared by slurring the negative electrode active material and a binder in a solvent. The resultant negative electrode mixture is applied evenly onto a collector and dried to form the negative electrode active material layer. This completes fabrication of the negative electrode 2. Any of the known binders may be used as the binder for the negative electrode mixture, and additives known in the art may be included in the negative electrode mixture as well. Alternatively, metallic lithium as-procured may be used as the negative electrode active material.

[ 0049 ] The positive electrode mixture for the positive electrode 4 is prepared by slurring  $\text{LiFePO}_4$  and a binder in a solvent. The resultant positive electrode mixture is applied evenly onto a collector and dried to form the positive electrode active material layer. This completes fabrication of the positive electrode 4. Any of the known binders may be used as the binder for the positive electrode mixture, and additives known in the art may be included in the positive electrode mixture as well.

[ 0050 ] The nonaqueous electrolyte is prepared by dissolving electrolyte salts in a nonaqueous electrolyte.

[ 0051 ] The negative electrode 2 is then placed in the negative electrode can 3, the positive electrode 4 is placed in the positive electrode can 5, and a separator 6 consisting of a polypropylene porous membrane, for example, is arranged between the negative electrode 2 and positive electrode 4. A nonaqueous electrolyte is injected into the negative electrode can 3 and positive electrode can 5, and the negative electrode 3 and positive electrode can 5 are then crimped together via the insulating gasket 7. This completes fabrication of the negative electrode cell 1.

[ 0052 ] According to the nonaqueous electrolyte cell production process herein, monophase  $\text{LiFePO}_4$  can be synthesized at lower temperatures than in the past. Nonaqueous electrolyte cells 1 produced using this  $\text{LiFePO}_4$  as the positive electrode

active material afford good lithium doping/dedoping, have high capacity, and exhibit outstanding cycle characteristics.

[ 0053 ] In the preceding embodiment  $\text{LiFePO}_4$  is synthesized by means of a solid phase reaction wherein powders of compounds used as starting materials for the  $\text{LiFePO}_4$  are mixed; however, the invention is not limited to this process, it being possible to employ instead any of various other chemical synthesis processes besides solid phase reaction.

[ 0054 ] In the  $\text{LiFePO}_4$  synthesis process herein, it is preferable to subject the precursor to a deaeration process in order to remove air from the precursor prior to heating the precursor.

[ 0055 ] If air should be present in the precursor during  $\text{LiFePO}_4$  synthesis, the  $\text{Fe}^{2+}$  present in the divalent compound iron oxalate will be oxidized to  $\text{Fe}^{3+}$  by oxygen present in the air. As a result, the  $\text{LiFePO}_4$  product will become contaminated by this trivalent iron compound impurity. By removing air present in the precursor by means of a deaeration process, oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  in the iron oxalate can be prevented. The resultant  $\text{LiFePO}_4$  is devoid of trivalent iron compound, affording us, monophase  $\text{LiFePO}_4$ .

[ 0056 ] As regards the elements making up the  $\text{LiFePO}_4$ , while the material will have  $\text{LiFePO}_4$  as its basic composition,  $\text{LiFePO}_4$  may be combined with, or partially substituted with, elements other than Li, Fe, P, and O, provided that reaction and crystallization proceed within the temperature range of  $350^\circ\text{C}$  to  $790^\circ\text{C}$  taught herein.

[ 0057 ] In addition to the compounds mentioned earlier, other materials such as lithium hydroxide, lithium nitrate, lithium acetate, or lithium phosphate may be used as lithium sources for synthesizing  $\text{LiFePO}_4$ . The use of highly reactive materials is preferred to ensure that no gases detrimental to the work environment are produced and that synthesis may be carried out at relatively low temperature.

[ 0058 ] The nonaqueous electrolyte cell 1 according to the present embodiment is not limited as to configuration, e.g., cylindrical, square, coin type, or button type; and may take various sizes such as thin, large, etc.

[ 0059 ] While the nonaqueous electrolyte cell according to the present embodiment is a nonaqueous electrolyte cell 1 employing a liquid nonaqueous electrolyte, the invention is not limited thereto, it being possible to employ as the nonaqueous electrolyte a solid

electrolyte, or a solid electrolyte of gel form containing a swelling solvent. The invention is applicable in both primary cells and secondary cells.

[ 0060 ]

[ Examples ] To examine the effects of the invention,  $\text{LiFePO}_4$  was synthesized and a number of cells were fabricated using this  $\text{LiFePO}_4$  as the positive electrode active material. Test results of evaluations of cell characteristics are presented below.

[ 0061 ] (Example 1) First, the  $\text{LiFePO}_4$  was synthesized.

[ 0062 ] As the first step in synthesizing  $\text{LiFePO}_4$ , diammonium hydrogen phosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) --which has a large crystal size-- was premilled to sufficiently [small size]. Next, iron oxalate dihydrate ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), the diammonium hydrogen phosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) in a 2:2:1 ratio were mixed for 30 minutes in a mortar. The material was then mixed for 48 hours with 2 mm-zirconia balls, using an acetone solvent.

[ 0063 ] The mixture was then dried to a clay-like mass. It was then heated in a  $120^\circ\text{C}$  electric oven under a nitrogen gas flow to remove any remaining acetone, yielding a highly homogeneous composition.

[ 0064 ] After prefiring the precursor for 12 hours at  $300^\circ\text{C}$  under a nitrogen gas flow, the precursor was heated at  $600^\circ\text{C}$  for 24 hours to synthesize  $\text{LiFePO}_4$ .

[ 0065 ] Cells were fabricated using this  $\text{LiFePO}_4$  as the positive electrode active material.

[ 0066 ] The positive electrode active material consisted of a positive electrode mixture containing 70% by weight of dried  $\text{LiFePO}_4$ , 25% by weight of an acetylene black conductor, and 5% by weight of a polyvinylidene fluoride binder, mixed into a homogeneous paste with dimethyl formamide solvent. The polyvinylidene fluoride was #1300 available from Aldrich.

[ 0067 ] The positive electrode mixture was applied over an aluminum mesh collector and dried for one hour at  $100^\circ\text{C}$  under a dry argon gas atmosphere to form the positive electrode active material layer.

[ 0068 ] The aluminum mesh with the positive electrode active material layer formed thereon was punched into disks 15.5 mm in diameter to produce positive electrodes of pellet configuration. Each positive electrode supported 60 mg of active material.

[ 0069 ] Negative electrodes were prepared by punching lithium metal foil into approximately the same shape as the positive electrodes.

[ 0070 ]  $\text{LiPF}_6$  was dissolved to 1 mol/L concentration in a solvent mixture of equal volumes of propylene carbonate and dimethyl carbonate to produce the nonaqueous electrolyte.

[ 0071 ] The resultant positive electrode was placed in a positive electrode can and the negative electrode was placed in a negative electrode can, with the separator arranged between the positive electrode and negative electrode. The nonaqueous electrolyte was injected into the positive electrode can and negative electrode can, and the positive electrode can and negative electrode can were then crimped together to produce a type 2025 coin type test cell.

[ 0072 ] (Example 2)  $\text{LiFePO}_4$  was synthesized as in the preceding example, except for changing the precursor heating temperature to 400°C.

[ 0073 ] (Example 3)  $\text{LiFePO}_4$  was synthesized as in the preceding example, except for changing the precursor heating temperature to 800°C.

[ 0074 ] The  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by the processes described above was then analyzed to measure powder X ray diffraction pattern. Parameters for X ray diffraction measurements are indicated below.

[ 0075 ] Apparatus: Rigaku RINT 2500 rotating anode

X ray [source]:  $\text{CuK}\alpha$ , 40 KV, 100 mA

Goniometer: standard vertical, 185 mm radius

Filter: none

Slit widths:

divergent slit (DS) = 1°

receiving slit (RS) = 1°

scanning slit (SS) = 0.15 mm

Counter: scintillation counter

Measuring method: reflection method, continuous scan

Scan range:  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$

Scan speed:  $4^\circ/\text{min}$

Powder X ray diffraction patterns for the  $\text{LiFePO}_4$  prepared in Examples 1 to 3 are given in Fig. 2. From Fig. 2, the  $\text{LiFePO}_4$  prepared in Examples 1 OT 3 show no evidence of the presence of impurities other than  $\text{LiFePO}_4$ , indicating that monophase  $\text{LiFePO}_4$  has been obtained. It was verified that monophase  $\text{LiFePO}_4$  is obtained at precursor heating temperatures of  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , and  $800^\circ\text{C}$ .

[ 0076 ] The test cell of Example 1 was subjected to a discharge test.

[ 0077 ] First the test cell was charged with constant current, switching from constant current to constant voltage charging when cell voltage reached 4.5 V so that voltage was maintained at 4.5 V. Charging was halted when the current went below  $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

The cell was then discharged, halting discharge when cell voltage dropped to 2.0 V.

Charging and discharging were conducted at normal temperature ( $23^\circ\text{C}$ ); current density was  $0.12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

[ 0078 ] Charge/discharge characteristics for the cell of Example 1 are shown in Fig. 3. From Fig. 3 it is apparent that the cell of Example 1 has flat potential at about 3.4 V and reversible charge/discharge capacity as high as  $163 \text{ mAh}/\text{g}$ , approaching the theoretical capacity of  $170 \text{ mAh}/\text{g}$ .

[ 0079 ] Charge/discharge capacity versus the number of cycles for the cell of Example 1 is plotted in Fig. 4. From Fig. 4 it is apparent that the cycle degradation of the cell of Example 1 is extremely low, less than 0.1% per cycle, demonstrating stable cell characteristics.

[ 0080 ] Accordingly, it was clear that the use of iron oxalate starting material affords monophase  $\text{LiFePO}_4$  at lower temperatures than conventional methods. Cells having this monophase  $\text{LiFePO}_4$  as the positive electrode active material have excellent charge/discharge characteristics and stable cell characteristics.

[ 0081 ]

[ Effects of the Invention ] The  $\text{LiFePO}_4$  synthesis process herein employs iron oxalate as a starting material, whereby the synthesis reaction proceeds rapidly and without adverse effects on the work environment, since no acidic gases are evolved during the reaction.

[ 0082 ] According to the invention,  $\text{LiFePO}_4$  having iron oxalate as a starting material is used as the positive electrode active material, whereby nonaqueous electrolyte cells with high capacity may be achieved.

[ Brief Description of the Figures ]

[ Figure 1 ] A sectional view of an exemplary nonaqueous electrolyte cell of the invention.

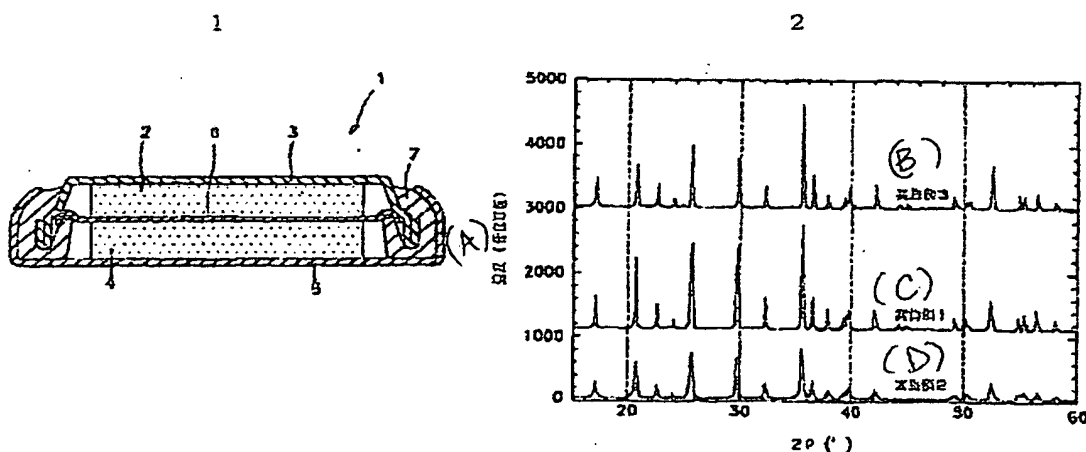
[ Figure 2 ] Powder X ray diffraction patterns for the  $\text{LiFePO}_4$  prepared in Examples 1 to 3.

[ Figure 3 ] A graph of charge/discharge characteristics for the cell of Example 1.

[ Figure 4 ] Charge/discharge capacity versus the number of cycles for the cell of Example 1.

[ Key ]

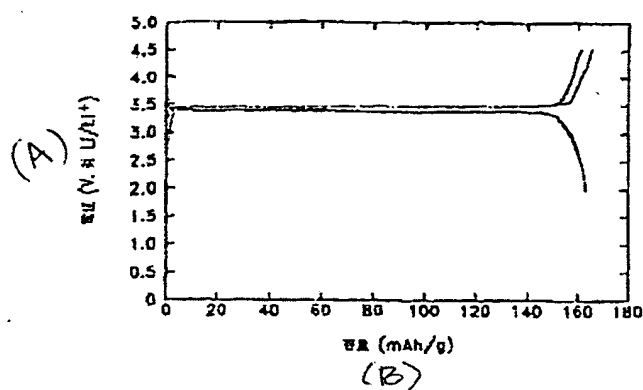
1: nonaqueous electrolyte cell; 2: negative electrode; 3: negative electrode can; 4: positive electrode; 5: positive electrode can; 6: separator; 7: insulating gasket



[Key to figure 2: (A) Intensity; (B) Example 3; (C) Example 1; (D) Example 2]

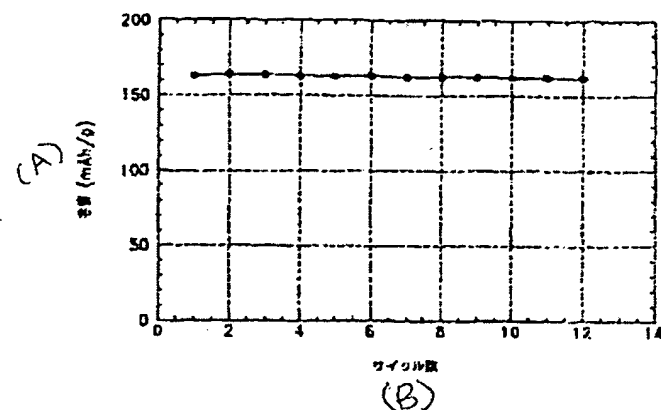


3



[Key to figure: (A) potential; (B) capacity]

4



[Key to figure: (A) capacity; (B) number of cycles]

continued from front page

F Term (reference)	AG002	AA06	AB07	AE05		
	5H003	AA02	BA01	BA03	BB05	BC01
	5H014	AA01	BB01	BB03	BB06	EE10
	5H029	AJ03	AK03	AL06	AL12	AM03
		AM04	AM05	AM07	BJ03	BJ16
		CJ02	CJ08	CJ12	CJ28	DJ16